



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 44 40 858.7
22 Anmeldetag: 15. 11. 94
43 Offenlegungstag: 23. 5. 96

51 Int. Cl. 6:
C 08 G 63/20
C 08 G 63/16
C 08 G 63/688
C 08 G 63/60
C 08 G 63/91
C 08 G 81/00
C 08 G 18/42
C 08 G 18/66
C 08 G 63/78
C 08 L 67/02
C 05 F 9/00
A 01 G 13/02

DE 44 40 858 A 1

// C08G 63/183,63/199,63/06,63/08,63/40,63/82 (C08G 63/20,101:00) C09K 15/32,C09D 167/00,C09J 167/02,
C08L 3/02,D01F 6/62, B65D 65/46,G09F 3/00,A61L 15/26,15/60

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Warzelhan, Volker, Dr., 67273 Weisenheim, DE;
Schornick, Gunnar, Dr., 67271 Neuleiningen, DE;
Bruchmann, Bernd, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Seeliger, Ursula, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE;
Yamamoto, Motonori, 68199 Mannheim, DE; Bauer,
Peter, 67071 Ludwigshafen, DE

54 Biologisch abbaubare Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung bioabbaubarer Formkörper

57 Biologisch abbaubare Polyester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 35 bis 95 Mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 65 Mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und 0 bis 5 Mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 Mol-% beträgt, und (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₂-C₆-Alkandiolen und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen, wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester P1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50000 g/Mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester P1 einsetzt sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermoplastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer

Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch ...

DE 44 40 858 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂–C₆-Alkandiolen und C₃–C₁₀-Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester P1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester P1 einsetzt.

Des weiteren betrifft die Erfindung Polymere und biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen gemäß Unteransprüche, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

Polymere, die biologisch abbaubar sind, d. h. die unter Umwelteinflüssen in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden Teil jedoch durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y. Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, S. 76–78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von aliphatischen Polyestern, beispielsweise auch Polyester auf der Basis von Bernsteinsäure und aliphatischer Diole.

In der EP-A 565,235 werden aliphatische Copolyester, enthaltend [–NH–C(O)O–]-Gruppen ("Urethan-Einheiten"), beschrieben. Die Copolyester der EP-A 565,235 werden durch Umsetzung eines Präpolyesters – erhalten durch Umsetzung von im wesentlichen Bernsteinsäure und eines aliphatischen Diols – mit einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethyldiisocyanat, erhalten. Die Umsetzung mit dem Diisocyanat ist gemäß der EP-A 565,235 erforderlich, da durch die Polykondensation alleine nur Polymere mit solchen Molekulargewichten erhalten werden, die keine befriedigenden mechanischen Eigenschaften aufweisen. Von entscheidendem Nachteil ist die Verwendung von Bernsteinsäure oder deren Esterderivate zur Herstellung der Copolyester, weil Bernsteinsäure bzw. deren Derivate teuer und in nicht genügender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Außerdem werden bei Verwendung von Bernsteinsäure als einziger Säurekomponente die daraus hergestellten Polyester nur extrem langsam abgebaut.

Aus der WO 92/13019 sind Copolyester auf Basis überwiegend aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole bekannt, wobei mindestens 85 mol-% des Polyesterdiolrestes aus einem Terephthalsäurerest bestehen. Durch Modifikationen wie den Einbau von bis zu 2,5 Mol-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure oder kurzkettigen Etherdiol-Segmenten wie Diethylenglycol wird die Hydrophilie des Copolyesters gesteigert und die Kristallinität vermindert. Hierdurch soll gemäß der WO 92/13019 ein biologischer Abbau der Copolyester ermöglicht werden. Nachteilig an diesen Copolyestern ist jedoch, daß ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen nicht nachgewiesen wurde, sondern lediglich das Verhalten gegenüber Hydrolyse in kochendem Wasser oder in manchen Fällen auch mit Wasser von 60°C durchgeführt wurde.

Nach Angaben von Y. Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, 1977 oder J. of Appl. Polymer Science, Bd. 26, S. 441–448, 1981) ist davon auszugehen, daß Polyester, die weitgehend aus aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diolen aufgebaut sind, wie PET (Polyethylenterephthalat) und PBT (Polybutylenterephthalat), enzymatisch nicht abbaubar sind. Dies gilt auch für Copolyester, die Blöcke, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäureeinheiten und aliphatischen Diolen, enthalten.

Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, vom 21. bis 23.04.94) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester auf der Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebazinsäure. Nachteilig an diesen Copolyestern ist, daß daraus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch, d. h. durch Mikroorganismen, abbaubare Polymere bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymere aus bekannten und preiswerten Monomerbausteinen herstellbar und wasserunlöslich sein. Des weiteren sollte es möglich sein, durch spezifische Modifikationen wie Kettenverlängerung, Einbau von hydrophilen Gruppen und verzweigend wirkenden Gruppen, maßgeschneiderte Produkte für die gewünschten erfindungsgemäßen Anwendungen zu erhalten. Dabei sollte der biologische Abbau durch Mikroorganismen nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, um die Zahl der Anwendungsgebiete nicht einzuschränken.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere und thermoplastischen Formmassen gefunden.

Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper und Klebstoffe sowie biologisch abbaubare Formkörper, Schäume, Blends mit Stärke und Klebstoffe, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Formmassen, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Polyester P1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50 000, vorzugsweise von 6000 bis 45 000, besonders bevorzugt von 8000 bis 35 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350, vorzugsweise von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170, vorzugsweise von 60 bis 160°C.

Die Polyester P1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

35 bis 95, vorzugsweise von 45 bis 80 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C₁—C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- und Dihexyladipat, oder deren Mischungen, bevorzugt Adipinsäure und Dimethyladipat, oder Mischungen davon,

5 bis 65, vorzugsweise 20 bis 55 mol-%, Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C₁—C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- oder Dihexylterephthalat, oder deren Mischungen, bevorzugt Terephthalsäure und Dimethylterephthalat, oder Mischungen davon, und

0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂—C₆-Alkandiolen und C₅—C₁₀-Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1, vorzugsweise von 0,6 : 1 bis 1,1 : 1 wählt, zur Reaktion bringt.

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

Als Dihydroxyverbindungen (a2) setzt man erfindungsgemäß eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂—C₆-Alkandiolen und C₅—C₁₀-Cycloalkandiolen, ein wie Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, sowie Mischungen daraus, ein.

Des Weiteren verwendet erfindungsgemäß man von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,05 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente (a1), mindestens eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen.

Die Verbindungen D enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen D haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielfhaft seien genannt:

Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure;

Trimethylolpropan, Trimethylolethan;

Pentaerythrit;

Polyethertriole;

Glycerin;

Trimesinsäure;

Trimellitsäure, -anhydrid;

Pyromellitsäure, -dianhydrid und

Hydroxyisophthalsäure.

Beim Einsatz von Verbindungen D, die einen Siedepunkt unterhalb von 200°C aufweisen, kann bei der Herstellung der Polyester P1 ein Anteil vor der Reaktion aus dem Polykondensationsgemisch abdestillieren. Es ist daher bevorzugt, diese Verbindungen in einer frühen Verfahrensstufe wie der Umesterungs- bzw. Veresterungsstufe zuzusetzen, um diese Komplikation zu vermeiden und um die größtmögliche Regelmäßigkeit ihrer Verteilung innerhalb des Polykondensats zu erzielen.

Im Falle höher als 200°C siedender Verbindungen D können diese auch in einer späteren Verfahrensstufe eingesetzt werden.

Durch Zusatz der Verbindung D kann beispielsweise die Schmelzviskosität in gewünschter Weise verändert, die Schlagzähigkeit erhöht und die Kristallinität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Formmassen herabgesetzt werden.

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P1 ist grundsätzlich bekannt (Sorensen und Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 bis 127; Encyl. of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75; Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 15 bis 23 (Herstellung von Polyestern); WO 92/13019; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687), so daß sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

So kann man beispielsweise die Umsetzung von Dimethylestern der Komponente a1 mit der Komponente a2 ("Umesterung") bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 230°C in der Schmelze bei Atmosphärendruck vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen.

Vorteilhaft wird bei der Herstellung des biologisch abbaubaren Polyesters P1 ein molarer Überschuß der Komponente a2, bezogen auf die Komponente a1, verwendet, beispielsweise bis zum 2 1/2fachen, bevorzugt bis zum 1,67fachen.

Üblicherweise erfolgt die Herstellung des biologisch abbaubaren Polyesters P1 unter Zugabe von geeigneten,

an sich bekannten Katalysatoren wie Metallverbindungen auf der Basis folgender Elemente wie Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li, und Ca, bevorzugt metallorganische Verbindungen auf der Basis dieser Metalle wie Salze organischer Säuren, Alkoxide, Acetylacetonate und ähnliches, insbesondere bevorzugt auf Basis von Zink, Zinn und Titan.

- 5 Bei Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride als Komponente (a1) kann deren Veresterung mit Komponente (a2) vor, gleichzeitig oder nach der Umesterung stattfinden. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man das in der DE-A 23 26 026 beschriebene Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyalkylenterephthalate.

10 Nach der Umsetzung der Komponenten (a1) und (a2) wird in der Regel unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise aus Stickstoff, bei weiterem Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 180 bis 260°C die Polykondensation bis zum gewünschten Molekulargewicht durchgeführt. Um unerwünschte Abbau- und/oder Nebenreaktionen zu vermeiden, kann man in dieser Verfahrensstufe gewünschtenfalls auch Stabilisatoren zusetzen. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise die in der EP-A 13 461, US 4,328,049 oder in B. Fortunato et al., Polymer Vol. 35, Nr. 18, S. 4006 bis 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd., beschriebenen
 15 Phosphor-Verbindungen. Diese können zum Teil auch als Deaktivatoren der oben beschriebenen Katalysatoren wirken. Beispielhaft seien genannt: Organophosphite, phosphonige Säure und phosphorige Säure. Als Verbindungen, die nur als Stabilisatoren wirken seien beispielhaft genannt: Trialkylphosphite, Triphenylphosphit, Trialkylphosphate, Triphenylphosphat und Tocopherol (Vitamin E; beispielsweise als Uvinul® 2003AO (BASF) erhältlich).

20 Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolymere, beispielsweise im Verpackungsbereich z. B. für Nahrungsmittel, ist es in der Regel wünschenswert, den Gehalt an eingesetztem Katalysator so gering als möglich zu wählen sowie keine toxischen Verbindungen einzusetzen. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen wie Blei, Zinn, Antimon, Cadmium, Chrom etc. sind Titan- und Zinkverbindungen in der Regel nicht toxisch ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 S. (zitiert in EP-A 565,235),
 25 siehe auch Römpp Chemie Lexikon Bd. 6, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1992, S. 4626 bis 4633 und 5136 bis 5143). Beispielhaft seien genannt: Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetrabutylorthotitanat und Zink(II)-acetat.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu biologisch abbaubaren Polyester P1 liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 : 100 bis 3 : 100, vorzugsweise von 0,05 : 100 bis 2 : 100, wobei bei hochaktiven Titanverbindungen
 30 auch kleinere Mengen eingesetzt werden können wie 0,0001 : 100.

Der Katalysator kann gleich zu Beginn der Reaktion, unmittelbar kurz vor der Abtrennung des überschüssigen Diols oder gewünschtenfalls auch in mehreren Portionen verteilt während der Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P1 eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch verschiedene Katalysatoren oder auch Gemische davon eingesetzt werden.

35 Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester P2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80 000, vorzugsweise von 6000 bis 45 000, besonders vorzugsweise von 10 000 bis 40 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C aufweisen.
 40

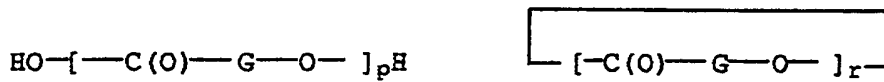
Die biologisch abbaubaren Polyester P2 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

- 45 (b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 95, bevorzugt von 25 bis 80, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
 5 bis 80, bevorzugt von 20 bis 75, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
 0 bis 5, bevorzugt von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen
 50 Verbindung,
 wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,
 (b2) Dihydroxyverbindung (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1, vorzugsweise von 0,6 : 1 bis 1,1 : 1
 55 wählt,

- (b3) von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und
 (b4) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt von 0,01 bis 3,5 mol-%, bezogen auf
 60 Komponente (b1), Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln Ia oder Ib



Ia

Ib

5

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis 1000 und r 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 und 5, bedeutet, $-\text{C(R)H}-$ und $-\text{C(R)HCH}_2$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht. 10

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P2 erfolgt zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyester P1, wobei die Zugabe der Hydroxycarbonsäure B1 sowohl zu Anfang der Umsetzung als auch nach der Veresterungs- bzw. Umesterungsstufe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure B1 ein: Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3, 6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von Polyester P2 die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon. 15 20

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester Q1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 100 000, vorzugsweise von 8000 bis 80 000, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.% Polyester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C. 25

Die Polyester Q1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

- (c1) Polyester P1 und/oder einem Polyester PWD, 30
- (c2) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und
- (c3) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D.

Der biologisch abbaubare Polyester PWD ist im allgemeinen erhältlich durch Reaktion von im wesentlichen den Komponenten (a1) und (a2), wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1, vorzugsweise von 0,6 : 1 bis 1,25 : 1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester PWD ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50 000, vorzugsweise von 6000 bis 35 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350, vorzugsweise von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.% Polyester PWD bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170, vorzugsweise von 60 bis 160°C aufweisen. 35 40

Die Umsetzung der Polyester P1 und/oder PWD mit der Hydroxycarbonsäure B1 gewünschtenfalls in Gegenwart der Verbindung D erfolgt vorzugsweise in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 260°C unter Inertgasatmosphäre, gewünschtenfalls auch unter vermindertem Druck. Man kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, beispielsweise in Rührkesseln oder (Reaktions-) Extrudern, arbeiten. 45

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls durch Zugabe an sich bekannter Umesterungskatalysatoren (siehe die weiter oben bei der Herstellung der Polyester P1 beschriebenen) beschleunigt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Polyester Q1 mit Blockstrukturen gebildet aus den Komponenten P1 und B1: bei Verwendung cyclischer Derivate von B1 (Verbindungen Ib) können bei der Umsetzung mit dem biologisch abbaubaren Polyester P1 durch eine sogenannte "ringöffnende Polymerisation", ausgelöst durch die Endgruppen von P1, in an sich bekannter Weise Polyester Q1 mit Blockstrukturen erhalten werden (zur "ringöffnenden Polymerisation" siehe Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 36 bis 41). Die Reaktion kann man gewünschtenfalls unter Zusatz üblicher Katalysatoren wie den bereits weiter oben beschriebenen Umesterungskatalysatoren durchführen, insbesondere bevorzugt ist Zinn-octanoat (siehe auch Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 36 bis 41). 50 55

Bei Verwendung von Komponenten B1 mit höheren Molekulargewichten, beispielsweise mit einem p von größer als 10 (zehn), können durch Umsetzung mit den Polyestern P1 in Rührkesseln oder Extrudern, die gewünschten Blockstrukturen durch die Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Zusatz von Umesterungskatalysatoren wie den oben genannten erhalten werden. So ist aus J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986 sowie aus Makromol. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970 bekannt, daß bei der Umsetzung von Polyestern in der Schmelze aus einem Blend durch Umesterungsreaktionen zunächst Blockcopolymere und dann statistische Copolymere erhalten werden können. 60

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyester Q2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 60 000, vorzugsweise von 8000 bis 50 000, besonders bevorzugt von 10 000 bis 40 000 g/mol, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350, vorzugsweise von 50 bis 300 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.% Polyester Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C, vorzugsweise von 60 bis 160°C. 65

Die Polyester Q2 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im

w sentlichen aus

- (d1) von 95 bis 99,9, vorzugsweise von 96 bis 99,8, besonders bevorzugt von 97 bis 99,65 Gew.-% Polyester P1 und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,
 (d2) von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,35 bis 3 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und
 (d3) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D.

Als Diisocyanat C1 kann man nach bisherigen Beobachtungen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Diisocyanate einsetzen. Bevorzugt setzt man ein Diisocyanat ein, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Methylen-bis (4-isocyanatocyclohexan), besonders bevorzugt Hexamethylendiisocyanat.

Prinzipiell kann man auch trifunktionelle Isocyanat-Verbindungen, die Isocyanurat- und/oder Biuretgruppen mit einer Funktionalität nicht kleiner als drei enthalten können, einsetzen oder die Diisocyanat-Verbindungen C1 partiell durch Tri- oder Polyisocyanate ersetzen.

Die Umsetzung der Polyester P1 und/oder PWD mit dem Diisocyanat C1 erfolgt vorzugsweise in der Schmelze, wobei darauf zu achten ist, daß möglichst keine Nebenreaktionen auftreten, die zu einer Vernetzung oder Gelbildung führen können. In einer besonderen Ausführungsform führt man die Reaktion üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 240, vorzugsweise von 140 bis 220°C durch, wobei die Zugabe des Diisocyanats vorteilhaft in mehreren Portionen oder kontinuierlich erfolgt.

Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung der Polyester P1 und/oder PWD mit dem Diisocyanat C1 auch in Gegenwart von gängigen inerten Lösemitteln wie Toluol, Methylethylketon oder Dimethylformamid ("DMF") oder deren Mischungen durchführen, wobei man die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von 80 bis 200, vorzugsweise von 90 bis 150°C wählt.

Die Umsetzung mit dem Diisocyanat C1 kann diskontinuierlich oder kontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Reaktionsextrudern oder über Mischköpfe durchgeführt werden.

Man kann bei der Umsetzung der Polyester P1 und/oder PWD mit den Diisocyanaten C1 auch gängige Katalysatoren einsetzen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind (beispielsweise die in der EP-A 534,295 beschriebenen) oder die bei der Herstellung von den Polymeren P1 und Q1 einsetzbar sind bzw. eingesetzt wurden und, falls man bei der Herstellung von Polyester Q2 so verfährt, daß man die Polyester P1 und/oder PWD nicht isoliert, nun weiterbenutzt werden können.

Beispielhaft seien genannt: tert. Amine wie Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titanverbindungen, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z. B. Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetraäthylorthotitanat, Zinndiacetat, -dioctoat, -dilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche, wobei wiederum darauf zu achten ist, daß möglichst keine toxischen Verbindungen eingesetzt werden sollten.

Obwohl das theoretische Optimum für die Reaktion von P1 und/oder PWD mit Diisocyanaten C1 bei einem Molverhältnis der Isocyanatfunktion zu P1- (bzw. PWD-)Endgruppe (bevorzugt sind Polyester P1 und/oder PWD mit überwiegend Hydroxy-Endgruppen) von 1 : 1 liegt, kann die Umsetzung ohne technische Probleme auch bei Molverhältnissen von 1 : 3 bis 1,5 : 1 durchgeführt werden. Bei Molverhältnissen von > 1 : 1 kann gewünschtenfalls während der Umsetzung oder auch nach der Umsetzung die Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, ausgewählt aus den Komponenten (a2), bevorzugt ein C₂-C₆-Diol, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, vorzugsweise von 11000 bis 50000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T1 erhält man erfindungsgemäß, indem man einen Polyester Q1 gemäß Anspruch 3 mit

- (e1) 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q1, Diisocyanat C1 sowie mit
 (e2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD sowie Polyester Q1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

Auf diese Weise wird üblicherweise eine Kettenverlängerung erreicht, wobei die erhaltenen Polymerketten vorzugsweise eine Blockstruktur aufweisen.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel analog zur Herstellung der Polyester Q2.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000, vorzugsweise von 11 000 bis 80 000, besonders bevorzugt von 11 000 bis 50 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T2 erhält man erfindungsgemäß durch Umsetzung des Polyesters Q2 mit

(f1) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q2, der Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

(f2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD sowie des Polyesters Q2, Verbindung D,

wobei man zweckmäßig analog zur Umsetzung von Polyester P1 mit Hydroxycarbonsäure B1 zu Polyester Q1 verfährt.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T3 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000, Vorzugsweise von 11 000 bis 80 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T3 erhält man erfindungsgemäß, indem man (g1) Polyester P2, oder (g2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyester P1 und 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder (g3) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyester, Diisocyanat C1 sowie mit 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt, wobei man die Umsetzungen zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyester Q2 aus den Polyestern P1 und/oder PWD und den Diisocyanaten C1 vornimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Polyester P2 ein, deren wiederkehrende Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.

Man kann jedoch auch Polyester P2 einsetzen, deren Polymerketten Blockstrukturen aufweisen. Solche Polyester P2 sind im allgemeinen zugänglich durch entsprechende Wahl, insbesondere des Molekulargewichts, der Hydroxycarbonsäure B1. So erfolgt nach bisherigen Beobachtungen im allgemeinen bei Verwendung einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, insbesondere mit einem p von größer als 10, nur eine unvollständige Umesterung, beispielsweise auch in Gegenwart der oben beschriebenen Deaktivatoren (siehe J. of Appl. Polym. Sc. Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986, und Makrom. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970) Gewüschtenfalls kann man die Umsetzung auch in Lösung mit den bei der Herstellung der Polymeren T1 aus den Polyestern Q1 und den Diisocyanaten C1 genannten Lösungsmitteln durchführen.

Die biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 erhält man erfindungsgemäß, indem man in an sich bekannter Weise, bevorzugt unter Zusatz üblicher Additive wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen etc. (siehe J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515,203; Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, S. 24 bis 28)

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man hochmolekulare Hydroxycarbonsäuren B1 wie Polycaprolacton oder Polylactid oder Polyglykolid oder Polyhydroxyalkanoate wie 3-Polyhydroxybuttersäure mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 150 000, vorzugsweise von 10 000 bis 100 000 g/mol, oder eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure ein.

Aus WO 92/0441 und EP-A 515,203 ist es bekannt, daß hochmolekulares Polylactid ohne Zusätze von Weichmachern für die meisten Anwendungen zu spröde ist. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Blend ausgehend von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 und 99,5 bis 80, vorzugsweise von 99,5 bis 90 Gew.-% Polylactid herstellen, das eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, gegenüber reinem Polylactid aufweist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Blend, erhältlich durch Mischen von 99,5 bis 40, vorzugsweise von 99,5 bis 60 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 und von 0,5 bis 60, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.-% einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, besonders bevorzugt Polylactid, Polyglykolid, 3-Polyhydroxybuttersäure und Polycaprolacton. Solche Blends können vollständig biologisch abgebaut werden und weisen nach den bisherigen Beobachtungen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.

Nach bisherigen Beobachtungen erhält man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen T4 bevorzugt dadurch, daß man kurze Mischzeiten einhält, beispielsweise bei einer Durchführung des Mischens in einem Extruder. Durch Wahl der Mischparameter, insbesondere der Mischzeit und gewünschtenfalls der Verwendung von Deaktivatoren, sind auch Formmassen zugänglich, die überwiegend Blendstrukturen aufweisen, d. h., daß der Mischvorgang so gesteuert werden kann, daß zumindest teilweise auch Umesterungsreaktionen stattfinden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Mol.-% der Adipinsäure, oder ihrer esterbildende Derivate oder deren Mischungen, durch mindestens eine andere aliphatische C_4-C_{10} - oder cycloaliphatische C_5-C_{10} -Dicarbonsäure oder Dimerfettsäure wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure oder ein Esterderivat wie deren Di- C_1-C_6 -alkylester oder deren Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid, oder deren Mischungen, ersetzen, bevorzugt Bern-

steinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimethylsebacinsäure und Di-C₁—C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Din-propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester davon, insbesondere Dimethylbernsteinsäure.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft den Einsatz als Komponente (a1) die in der EP-A 7445 beschriebene Mischung aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure sowie deren C₁—C₆-Alkylester, insbesondere der Dimethylester und Diisobutylester.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40 Mol-% der Terephthalsäure oder ihrer esterbildende Derivate, oder deren Mischungen durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure wie Isophthalsäure, Phthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, oder ein Esterderivat wie einen Di-C₁—C₆-alkylester, insbesondere den Dimethylester, oder deren Mischungen, ersetzen.

Allgemein sei angemerkt, daß man die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Polymere wie üblich aufarbeiten kann, indem man die Polymere isoliert, oder, insbesondere, wenn man die Polyester P1, P2, Q1 und Q2 weiter umsetzen möchte, indem man die Polymere nicht isoliert, sondern gleich weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polymere kann man durch Walzen, Streichen, Spritzen oder Gießen auf Beschichtungsunterlagen aufbringen. Bevorzugte Beschichtungsunterlagen sind solche, die kompostierbar sind oder verrotten wie Formkörper aus Papier, Cellulose oder Stärke.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden, die kompostierbar sind. Als Formkörper seien beispielhaft genannt: Wegwerfgegenstände wie Geschirr, Besteck, Müllsäcke, Folien für die Landwirtschaft zur Ernteverfrühung, Verpackungsfolien und Gefäße für die Anzucht von Pflanzen.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Polymere in an sich bekannter Weise zu Fäden verspinnen. Die Fäden kann man gewünschtenfalls nach üblichen Methoden verstrecken, streckzwirnen, streckspulen, streckschären, streckschlichten und strecktexturieren. Die Verstreckung zu sogenanntem Glattgarn kann dabei in ein und demselben Arbeitsgang (fully drawn yarn oder fully oriented yarn), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Streckschären, Streckschlichten und die Strecktexturierung führt man im allgemeinen in einem vom Spinnen getrennten Arbeitsgang durch. Die Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern weiterverarbeiten. Aus den Fasern sind dann Flächengebilde durch Weben, Wirken oder Stricken zugänglich.

Die oben beschriebenen Formkörper, Beschichtungsmittel und Fäden etc. können gewünschtenfalls auch Füllstoffe enthalten, die man während des Polymerisationsvorganges in irgendeiner Stufe oder nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der erfindungsgemäßen Polymere einarbeiten kann.

Bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere kann man von 0 bis 80 Gew.-% Füllstoffe zusetzen. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Stärke, Ligninpulver, Cellulosefasern, Naturfasern wie Sisal und Hanf, Eisenoxide, Tonminerale, Erze, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe können zum Teil auch Stabilisatoren wie Tocopherol (Vitamin E), organische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydrochinone, Diarylamine, Thioether, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel wie Talkum sowie Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metallsalzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- und Zinkstearat, und Montanwachsen enthalten. Solche Stabilisatoren etc. sind in Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Farbstoffen beliebig eingefärbt werden. Die Farbstoffe können im weitesten Sinne auch als Füllstoff angesehen werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polymere betrifft die Verwendung als kompostierbare Folie oder einer kompostierbaren Beschichtung als Außenlage von Windeln. Die Außenlage der Windeln verhindert wirksam den Durchtritt von Flüssigkeiten, die im Innern der Windel vom Fluff und Superabsorbent, bevorzugt von bioabbaubaren Superabsorbent, beispielsweise auf Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert werden. Als Innenlage der Windel kann man ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwenden. Die Außenlage der beschriebenen Windeln ist biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte Windel verrottet, während mit einer Außenlage aus beispielsweise Polyethylen versehene Windeln nicht ohne vorherige Zerkleinerung oder aufwendige Abtrennung der Polyethylenfolie kompostiert werden können.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Klebstoffen in an sich bekannter Weise (siehe beispielsweise Encycl. of Polym. Sc. and Eng. Vol. 1, "Adhesive Compositions", S. 547 bis 577). Analog zur Lehre der EP-A 21042 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch mit geeigneten klebrigmachenden thermoplastischen Harzen, bevorzugt Naturharzen, nach dort beschriebenen Methoden verarbeiten. Analog zur Lehre der DE-A 4,234,305 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch zu lösungsmittelfreien Klebstoffsystemen wie Hot-melt-Folien weiterverarbeiten.

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Herstellung vollständig abbaubarer Blends mit Stärkemischungen (bevorzugt mit thermoplastischer Stärke wie in der WO 90/05161 beschrieben) analog zu dem in der DE-A 42 37 535 beschriebenen Verfahren. Die erfindungsgemäßen Polymere und thermoplastischen Formmassen lassen sich nach bisherigen Beobachtungen auf Grund ihrer hydrophoben Natur, ihren mechanischen Eigenschaften, ihrer vollständigen Bioabbaubarkeit, ihrer guten Verträglichkeit mit thermoplastischer Stärke und nicht zuletzt wegen ihrer günstigen Rohstoffbasis vorteilhaft als synthetische Blendkomponente einsetzen.

Weitere Anwendungsgebiete betreffen beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in landwirtschaftlichem Mulch, Verpackungsmaterial für Saatgut und Nährstoffe, Substrat in Klebefolien, Baby-

höschen, Taschen, Betttücher, Flaschen, Kartons, Staubbeutel, Etiketten, Kissenbezüge, Schutzkleidung, Hygienartikel, Taschentücher, Spielzeug und Wischer.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Schäumen, wobei man im allgemeinen nach an sich bekannten Methoden vorgeht (siehe EP-A 372,846; Handb. 5
ok of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, München, 1991, S. 375 bis 408). Üblicherweise wird dabei das erfindungsgemäße Polymere bzw. Formmasse zunächst aufgeschmolzen, gewünschtenfalls unter Zugabe von bis zu 5 Gew.-% Verbindung D, bevorzugt Pyromellitsäuredianhydrid und Trimellitsäureanhydrid, dann mit einem Treibmittel versetzt und die so erhaltene Mischung durch Extrusion vermindertem Druck ausgesetzt, wobei die Schäumung entsteht.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber bekannten bioabbaubaren Polymere liegen in einer 10
günstigen Rohstoffbasis mit gut verfügbaren Ausgangsstoffen wie Adipinsäure, Terephthalsäure und gängigen Diolen, in interessanten mechanischen Eigenschaften durch Kombination von "harten" (durch die aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure) und "weichen" (durch die aliphatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure) Segmenten in der Polymerkette und der Variation der Anwendungen durch einfache Modifizierungen, in einem guten Abbauverhalten durch Mikroorganismen, besonders im Kompost und 15
im Boden, und in einer gewissen Resistenz gegenüber Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei Raumtemperatur, was für viele Anwendungsbereiche besonders vorteilhaft ist. Durch den statistischen Einbau der aromatischen Dicarbonsäuren der Komponenten (a1) in verschiedenen Polymeren wird der biologische Angriff ermöglicht und damit die gewünschte biologische Abbaubarkeit erreicht.

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Polymeren ist, daß durch maßgeschneiderte Rezepturen 20
sowohl biologisches Abbauverhalten und mechanische Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden können.

Des weiteren können je nach Herstellverfahren vorteilhaft Polymere mit überwiegend statistisch verteilten Monomerbausteinen, Polymere mit überwiegend Blockstrukturen sowie Polymere mit überwiegend Blendstruktur oder Blends erhalten werden. 25

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Polyester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 30

(a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

35 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 65 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und 35

(a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂—C₆-Alkandiolen und C₅—C₁₀-Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester P1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Kon- 40
zentration von 0,5 Gew.-% Polyester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyester P1 einsetzt.

2. Biologisch abbaubare Polyester P2, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 45

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, 50

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

(b2) Dihydroxyverbindung (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt,

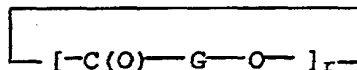
(b3) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

(b4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D, 55

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln Ia oder Ib



Ia



Ib

in deren p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest 65
steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C(R)H}-$ und $-\text{C(R)HCH}_2-$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht, wobei die Polyester P2 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80 000 g/mol, eine Viskositäts-

zahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C aufweisen.

3. Biologisch abbaubare Polyester Q1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

- (c1) Polyester P1 und/oder einem Polyester PWD,
- (c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und
- (c3) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D, wobei der Polyester PWD erhältlich ist durch Reaktion von im wesentlichen den Komponenten (a1) und (a2), wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyester PWD ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 50 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester PWD bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C aufweisen, wobei die Polyester Q1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 100 000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-Verhältnis) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Q1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C aufweisen.

4. Biologisch abbaubare Polyester Q2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 60 000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 350 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (50/50 Gew.-%) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester Q2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 170°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

- (d1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyester P1 und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,
- (d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und
- (d3) von 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D.

5. Biologisch abbaubare Polymere T1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyesters Q1 gemäß Anspruch 3 mit (e1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q1, Diisocyanat C1 sowie mit (e2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q1 über den Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D.

6. Biologisch abbaubare Polymere T2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyesters Q2 mit

- (f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit
- (f2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q2 über den Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D.

7. Biologisch abbaubare Polymere T3 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung von

- (g1) Polyester P2, oder
- (g2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder
- (g3) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyester, Diisocyanat C1 sowie mit 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D.

8. Biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen T4, erhältlich durch Mischen in an sich bekannter Weise von

- (h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 mit
- (h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1.

9. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P1 gemäß Anspruch 1 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

- (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 35 bis 95 mol.-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 65 mol.-% Terephthalsäure oder sterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und 0 bis 5 mol.-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol.-% beträgt, und
- (a2) einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂–C₆-Alkandiolen und C₅–C₁₀-Cycloalkandiolen,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt, und von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Reaktion bringt.

10. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester P2 gemäß Anspruch 2 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

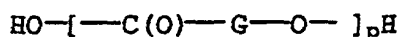
(b2) Dihydroxyverbindung (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5 : 1 wählt,

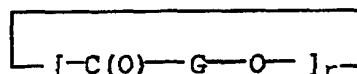
(b3) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

(b4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln Ia oder Ib



Ia



Ib

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C(R)H}-$ und $-\text{C(R)HCH}_2$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht, zur Reaktion bringt.

11. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Q1 gemäß Anspruch 3 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(c1) Polyester P1 und/oder einem Polyester PWD,

(c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und

(c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D,

zur Reaktion bringt.

12. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(d1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyester P1 und/oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3,

(d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und

(d3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 und/oder PWD, Verbindung D

zur Reaktion bringt.

13. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T1 gemäß Anspruch 5 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyester Q1 gemäß Anspruch 3 mit (e1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyester Q1, Diisocyanat C1 sowie mit (e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q1 über Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D zur Reaktion bringt.

14. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T2 gemäß Anspruch 6 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyester Q2 mit

(f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

(f2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyester Q2 über Polyester P1 und/oder PWD, Verbindung D,

zur Reaktion bringt.

15. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T3 gemäß Anspruch 7 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man

(g1) Polyester P2, oder

(g2) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder

(g3) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polymeren P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyester, Diisocyanat C1 sowie

mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt.

16. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 gemäß Anspruch 8 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyester Q2 gemäß Anspruch 4 oder Polyester PWD gemäß Anspruch 3 mit 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt.

17. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von kompostierbaren Formkörpern.

18. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von Klebstoffen.

19. Kompostierbare Formkörper, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 17.

20. Klebstoffe, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 18.

21. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Blends, enthaltend im wesentlichen die erfindungsgemäßen Polymere und Stärke.

22. Biologisch abbaubare Blends, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 21.

23. Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Blends gemäß Anspruch 22 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke mit den erfindungsgemäßen Polymeren mischt.

24. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Schäumen.

25. Biologisch abbaubare Schäume, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 24.